

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-248619

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022				
7/004	5 0 2			
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-42271

(22) 出願日 平成6年(1994)3月14日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東一丁目5番1号

(72) 発明者 須釜 絵里子

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 田村 章

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】従来のレジスト特性を低下させることなく、時間経過に伴う異物の発生のない保存安定性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を得ること。

【構成】アルカリ可溶性樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物において、酸性化合物をフォトレジスト組成物に対して0.01~1重量%含有するポジ型フォトレジスト。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ可溶性樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物において、酸性化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項2】前記酸性化合物が、p-トルエンスルホン酸、酢酸、しょう酸、リン酸、塩酸、硝酸、硫酸のいずれかであることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】前記酸性化合物の含有量がフォトレジスト組成物に対して0.05~1重量%であることを特徴とする請求項1、2記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポジ型フォトレジストに関し、いわゆる半導体の製造工程、TFTを含む液晶表示装置の製造工程および各種エッチングパーツなどの製造工程において高感度かつ溶液として用いる場合、時間経過に伴う異物の発生のない保存安定性の優れたポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積化度の向上にともなって、微細化が進み、超LSIの時代となり、サブミクロンオーダーの設計の時代になっている。それに伴いフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっている。このフォトリソグラフィの技術において、従来レジストとして環化ゴムにビスアジド系架橋剤を添加したネガ型フォトレジストが用いられてきた。しかし、このタイプは溶剤現象である為、膨潤の問題があり3.0μm以上の解像度を得ることが出来なかった。さらにサブミクロンからハーフミクロンの時代を迎え材料的には転換期にさしかかり、等倍のコンタクト露光技術から、ステッパーと呼ばれる縮小投影露光装置が出現してきた。しかし、ステッパーを用いた場合露光には長時間要し、スループットが低下するという問題があった。

【0003】最近、感度向上の為に感光剤に2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの水酸基に1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸をエステル化したものを用いるという提案がなされている（特公昭62-28457号公報）。ただし、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸をエステル化したものは溶剤への溶解性に乏しく、ある程度溶解させると溶液に異物が発生しやすくなり、あまり高感度のものが得られなかった。よって、溶解性向上のために2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの4つの水酸基に1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸

を100%完全にエステル化しないものを用いるという提案もなされている（特開昭61-185741号公報）。

【0004】しかしながら、これらの2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの4つの水酸基を100%完全にエステル化しないものも、前記した従来のポジ型フォトレジスト組成物がもつ欠点を十分に克服しうるものではなく、高感度かつ溶液として用いる場合、時間の経過に伴う異物の発生のない組成物は見いだされていないのが現状であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、特に半導体の製造工程、TFTを含む液晶表示装置の製造工程および各種エッチングパーツなどの製造工程において、高感度かつ溶液として用いる場合、時間の経過に伴う異物の発生のない保存安定性の優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

20 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこの課題を解決するため、アルカリ可溶性樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物において、酸性化合物を含有させることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物を提供するものであり、前記酸性化合物がp-トルエンスルホン酸、酢酸、しょう酸、リン酸等の有機酸、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸であることを特徴とする。また、前記酸性化合物の含有量がフォトレジスト組成物に対して0.05~1重量%であることを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【0007】本発明は、前記酸性化合物を1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂に添加させることにより、従来のポジ型フォトレジストの諸特性を低下させることなく、高感度かつ溶液として用いる場合、簡単に時間の経過に伴う異物の発生のない保存安定性の優れたポジ型フォトレジスト組成物を得ることができる。

【0008】本発明にかかる、酸性化合物の含有量としては、フォトレジスト組成物に対して0.05~1重量%、好ましくは0.075~0.15重量%含有されたものを用いる。含有量がこれ以上であるとレジストの諸特性は低下し、含有量がこれ以下であると効果が現れない。

【0009】アルカリ可溶性樹脂としては、フェノールまたはクレゾールなどとホルムアルデヒド類とから製造されるノボラック樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルキルエーテルなどを挙げることができる。

【0010】1, 2-ナフトキノンジアジド系感光剤としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの

1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸のエステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸のエステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステル、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸のエステル、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステルなどを挙

げることが出来る。
【0011】溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソamilケトンなどのケトン系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることが出来る。これらは単独で用いてもよいし、また2種類以上混合して用いてもよい。

【0012】本発明の酸性化合物の使用方法については、まず基板上に本発明のポジ型フォトレジスト組成物を前記したような適当な溶剤に溶かし、これをスピナーなどで塗布し、ブリークを行い、超高圧水銀灯などを用いてマスクパターンを介して露光する。次にこれをアルカリ性水溶液に浸漬することでマスクパターンに忠実な画像を得ることが出来る。

【0013】

【作用】レジストの状態では中性であるポジ型フォトレジストは、アルカリ可溶性樹脂とアルカリ不溶性感光剤から成る。レジストは露光されるとアルカリに可溶になるが、未露光であると溶液中がアルカリサイドになると異物である感光剤が析出してくる。よって中性より若干酸性サイドにすることで異物が析出しにくい状態にする。よって、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、保存安定性が極めてよい。よってこれらの組成物を溶液として用いると、時間の経過に伴う異物の発生はほとんどみられない。また、本出願人の特願平5-291852号明細書に記載の感光物を使用したものに比べて感度は低下することなく、酸性化合物を添加することで保存性を安定させることができる。

【0014】

【実施例】

<実施例1> 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステル化物4.84gを、メチルセロソルブアセテート39gに完全に溶解させ、溶液1とした。また、クレゾールノボラック樹脂(重量平均分子量2500、ポリスチレン換算)17.16gをメチルセロソ

ルブアセテート39gに溶解させ、溶液2とした。溶液1に溶液2とp-トルエンスルホン酸0.1gを65~75℃、15minで完全に溶解させ、この溶液を0.2μmのフィルターでろ過し、フォトレジストを調製した。

【0015】このフォトレジストをクロム基板に膜厚が8500Åになるようにスピンコートし、90℃、50分でブリークを行った。超高圧水銀灯露光装置(キャノン(株)製:「PLA-500FA」)を用いて1.8mJ/cm²~42.8mJ/cm²まで露光量を振って露光した。その後、水酸化ナトリウム4重量部および炭酸ナトリウム5重量部を水1000重量部に溶解させた溶液で40秒間現像し、よく水洗いした。

【0016】次にポストブリークし、感度と未露光部の残膜率を測定した。結果を表1に示す。また、温度20℃における保存安定性の結果については表2に示した。

【0017】<比較例1> 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステル化物4.84gを、メチルセロソルブアセテート39gに完全に溶解させ、溶液1とした。また、クレゾールノボラック樹脂(重量平均分子量25000、ポリスチレン換算)17.16gをメチルセロソルブアセテート39gに溶解させ、溶液2とした。溶液1に溶液2と1%水酸化ナトリウム溶液0.1gを65~75℃、15minで完全に溶解させ、この溶液を0.2μmのフィルターでろ過し、フォトレジストを調製した。

【0018】このフォトレジストを実施例1と同様な方法でレジストパターンを得た。結果を表1に示した。また、このレジストについても温度20℃における保存安定性テストを行い、結果を表2に示した。

【0019】<比較例2> 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステル化物4.84gを、メチルセロソルブアセテート39gに完全に溶解させ、溶液1とした。また、クレゾールノボラック樹脂(重量平均分子量25000、ポリスチレン換算)17.16gをメチルセロソルブアセテート39gに溶解させ、溶液2とした。溶液1に溶液2と水0.1gを65~75℃、15minで完全に溶解させ、この溶液を0.2μmのフィルターでろ過し、フォトレジストを調製した。

【0020】このフォトレジストを実施例1と同様な方法でレジストパターンを得た。結果を表1に示した。また、このレジストについても温度20℃における保存安定性テストを行い、結果を表2に示した。

【0021】<比較例3> 感光剤に平均して3個の水酸基がエステル化されている2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸の部分エステル化物4.84gを、メチルセロソルブアセテート39gに完全に溶解させ、

溶液1とした。また、クレゾールノボラック樹脂（重量平均分子量25000、ポリスチレン換算）17.16gとメチルセロソルブアセテート39gに溶解させ、溶液2とした。溶液1に溶液2を65～75℃、15minで完全に溶解させ、この溶液を0.2μmのフィルターでろ過し、フォトレジストを調製した。

【0022】このフォトレジストを実施例1と同様な方法でレジストパターンを得た。結果を表1に示した。また、このレジストについても温度20℃における保存安定性テストを行い、結果を表2に示した。

*【0023】

【表1】

	感度 (mJ/cm ²)	残膜率 (%)
実施例1	17.1	96.3
比較例1	35.0	80.0
比較例2	22.4	95.0
比較例3	25.0	97.0

【0024】

*10 【表2】

(単位 個/10mm)

保存日数	1日	2日	3日	5日	1週	2週	3週	4週	8週
実施例1	25	28	31	37	35	42	45	45	49
比較例1	125	365	476	645	783	934	1001	1276	1352
比較例2	153	302	435	523	794	807	1050	1428	2045
比較例3	27	34	37	40	43	42	40	45	50

*20℃保存品のパーティクル数変化：≧0.5μm

【0025】

【発明の効果】以上に示したように、本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、高感度のポジ型フォトレジストに比べてレジスト特性が劣ることなく、かつ少量の酸性

化合物を含有することにより簡単に異物の発生を抑えることができる。実施例において、1ヶ月以上経過しても、レジスト特性およびフォトレジスト組成物中に異物の発生はほとんどみられなかった。